

IV.

C. NS 215.



323874

323874

P A T E N T E   D E   I N T R O D U C C I Ó N  
=====

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A. - de nacionalidad española - domiciliada en BARCELONA, Avda. José Antonio Primo de Rivera, nº 654,

por :

"Procedimiento para la obtención de resinas artificiales y su transformación en materias elastoméricas".

-----:oOo:-----

M e m o r i a   d e s c r i p t i v a

La presente patente se refiere a un procedimiento para la obtención de resinas artificiales y su transformación en materias elastoméricas.

Por "materias elastoméricas" se entiende, en la presente me-



moria, aquellas materias poseedoras de características físicas parecidas a las del caucho natural vulcanizado.

Estas resinas artificiales, formadas de cadenas poliéter y con grupos terminales isocianato, se obtienen, según el procedimiento de la presente patente, por reacción, en condiciones sensiblemente anhidras, de un exceso de uno á varios poliisocianatos de función doble con uno ó varios poliéteres lineales provistos de grupos terminales reactivos con respecto a dichos isocianatos, cuyo peso molecular medio es superior a 1.000. Según el procedimiento de esta patente puede obtenerse una materia elastomérica con una excelente asociación de propiedades de resistencia elevada, a la tracción, al desgarrar y a la abrasión, calentando esta resina artificial en presencia de un catalizador básico ó modificando en primer lugar dicha resina artificial mediante agua, vapor de agua, amoníaco, ó mediante un compuesto que posea dos grupos capaces de reaccionar ambos con el grupo isocianato, y sometiendo luego el producto de la reacción a una temperatura elevada. Estas materias elastoméricas tambien pueden obtenerse sometiendo una composición constituida por una resina artificial obtenida según procedimiento de esta patente y un compuesto que posea al menos tres grupos hidroxilo, a una temperatura elevada.

Los poliisocianatos utilizables son, por ejemplo, el diisocianato de hexametileno, el 2,4-diisocianato de 1-metilfenileno, el 4,4'-diisocianato de 2-nitrodifenilo, el 4,4'-diisocianato de 2-nitrodifenilmetano, el 1,4-diisocianato de naftaleno-1, el 1,5-diisocianato de naftaleno, el 2,7-diisocianato de naftaleno, el diisocianato de fluoreno, el diisocianato de crisanelo 2,4-diisocianato de 1-clorofenileno, 1,2,4-diisocianato de tolileno, el 4,4'-diisocianato de diparaxilimetano, el diisocianato de benzidina y el 4,4'-diisocianato de ciclohexilfenilo. Pueden utilizarse los triisocianatos a condición de que actúen de una manera difuncional, es decir que uno de los gru-



pos sea menos reactivo que los otros dos. Pueden utilizarse mezclas cualesquiera de estos compuestos.

Es preferible utilizar poliéteres de bajo punto de fusión y, por esta razón, se prefieren los poliéteres obtenidos por polimerización ó por copolimerización de los compuestos siguientes: óxido de etileno, óxido de isopropileno, óxido de trimetileno, óxido de alfa-metiltrimetileno, tetrahidrofurano, 1,3-dioxano y dioxalano. Entre estos compuestos se escogen, preferiblemente, aquellos que carecen de grupos laterales ya que se ha comprobado que las resinas artificiales procedentes de estos compuestos presentan la mejor asociación de propiedades físicas. Pueden prepararse estos poliéteres por cualquier procedimiento apropiado; así puede polimerizarse el óxido de etileno por la acción del agua, del glicol, del anhídrido acético, ó de la sosa cáustica. Puede polimerizarse el tetrahidrofurano por la acción de cantidades catalizadoras de ácido fluorosulfónico ó de trifluoro de boro con pequeñas cantidades de óxido de etileno ó de óxido de propileno, seguido de tratamiento por agua. El 1,3-dioxano puede ser polimerizado por reflujo bajo atmósfera de nitrógeno en presencia de trifluoro de boro, de cloruro de acetileno y de ácido acético. Los grupos susceptibles de reaccionar con los poliisocianatos son los grupos hidróxilo, carbóxilo y amino. Sin embargo es preferible utilizar los poliéteres poseedores de grupos terminales hidróxilo, ya que son los más fáciles de preparar y reaccionan muy fácilmente en la reacción del procedimiento de esta patente. No obstante según el procedimiento de preparación, el poliéter puede poseer grupos terminales que no sean reactivos con los diisocianatos y en este caso los grupos terminales inactivos deberán reemplazarse por los grupos terminales reactivos indicados anteriormente, por los procedimientos ya conocidos. Por ejemplo se pueden calentar poliéteres con grupos terminales cloro con una base, para reemplazar estos grupos por grupos hidróxilo.

323874



Para llegar a cabo la reacción entre el poliéter y el poliisocianato de función doble, según el procedimiento de la presente patente, se hace reaccionar el poliéter con el poliisocianato (p. e. diisocianato), preferiblemente a temperatura elevada, por ejemplo a 5 120-160 °C. La reacción se termina rápidamente. Debe efectuarse en condiciones sensiblemente anhidras, es decir que el agua debe estar suficientemente excluída para que la reacción se efectúe esencialmente entre los grupos terminales poliéter y los grupos isocianatos. Se ha comprobado que la reacción transcurre de manera satisfactoria a 10 condición de que el contenido de agua de la mezcla reaccionante no sobrepase a, aproximadamente, un 0,1 % en peso de esta mezcla.

Igualmente se prefiere que el poliéter esté exento de ácido libre, la presencia de ácido puede ejercer un efecto inhibitor sobre la reacción entre el diisocianato y el poliéter. La mezcla del diisocianato y del poliéter deberá ser neutra ó ligeramente alcalina; 15 se puede, por ejemplo, alcalinizar un poliéter ácido con la ayuda de una materia básica que, preferiblemente, no reaccione con ninguno de los otros ingredientes y tenga un punto de ebullición relativamente bajo, p. e. menos de 100 °C. de manera que el exceso sea de fácil 20 eliminación. Pueden citarse como materiales básicos las bases orgánicas terciarias, por ejemplo la trietilamina. La mayor parte de la acidez residual puede eliminarse por ebullición con agua pudiéndose llegar a reducir el índice de acidez a 4 ó menos, debiéndose eliminar las últimas trazas mediante una sustancia básica.

25 El poliéter se seca antes de la reacción por calentamiento a unos 120 °C, por ejemplo, en estado líquido, mediante una corriente de gas inerte tal como nitrógeno ó anhídrido carbónico y, si se desea, bajo presión reducida. Se ha visto que, aunque el producto final sea en principio lineal, pueden producirse en cierto grado en 30 laces cruzados durante el curso de la reacción del poliéter y del

323874

21 FEB. 1968



diisocianato. Cuando no hay enlaces cruzados, la resina artificial es normalmente una materia pegajosa semi-sólida, pero cuando se producen en ligero grado enlaces cruzados, el compuesto tiende a ser más elastomérico.

5 Es necesario utilizar un exceso de diisocianato con respecto al poliéter al objeto de producir una resina artificial que posea grupos terminales isocianato. La proporción adoptada de diisocianato determina a qué grado puede llevarse la longitud de cadena de las moléculas de poliéter. Por ejemplo, cuando la cantidad de diisocianato solo es un poco superior a un mol por mol de poliéter, la cadena se alarga considerablemente. Cuando la cantidad de diisocianato es superior a dos mols por mol de poliéter no se produce sensiblemente un alargamiento de la cadena poliéter. Las propiedades físicas del producto y de su derivado elastomérico vienen determinadas por la proporción de los reactivos, por su peso molecular y por su estructura. Es pues necesario variar la cantidad de diisocianato utilizada conforme al peso molecular del poliéter.

15 Es preferible que los poliéteres empleados en el procedimiento de la presente patente, tengan pesos moleculares medios superiores a 1.400, para obtener productos elastoméricos de buena calidad y realizar a la vez una economía de materias primas; por la primera de estas razones, la resina artificial obtenida según el procedimiento de esta patente, deberá tener, preferiblemente, un peso molecular medio superior a 5.000. Deberá evitarse que el poliéter tenga un peso molecular demasiado elevado ya que, aumentando el peso molecular, se reduce el grado de enlaces cruzados en el producto elastomérico final. Los poliéteres de peso molecular muy elevado aumentan igualmente la tendencia a la cristalización, lo que puede afectar las propiedades físicas de las materias elastoméricas a las que dan origen, por ejemplo, una tendencia a endurecerse por el frío ó una fragilidad al

323874



ser estiradas.

En el caso de poliéteres de peso molecular medio inferior a 5.000, es deseable que haya algún alargamiento de la cadena durante el curso del tratamiento por diisocianato y, con estos poliéteres, las proporciones particularmente útiles de diisocianatos están comprendidas entre 1,2 y 2 mols por mol de poliéter. Con los poliéteres de peso molecular medio inferior a 5.000, la cantidad de poliisocianato utilizable puede variar entre estos límites según se destine la resina artificial a ser comprimida en un molde calentado para pasar al estado de producto elastomérico ó a ser modelada en forma de hoja, como se verá más adelante. Según el procedimiento de la presente patente se obtiene una resina moldeable empleando débiles concentraciones de poliisocianato, ya que entonces el producto obtenido es más fluido. En el caso de poliéteres que posean un peso molecular medio superior a 5.000 y particularmente superior a 7.000, es preferible que no haya un alargamiento sensible de la cadena. Aunque teóricamente se puede llevar a cabo el procedimiento utilizando dos mols de diisocianato por mol de poliéter, es preferible utilizar un exceso de hasta un 30 % con respecto a la cantidad teórica de diisocianato. Según el procedimiento de la presente patente, la fabricación de resinas artificiales a partir de poliéteres de peso molecular medio superior a 5.000, es económicamente ventajosa ya que la cantidad de diisocianato, que normalmente es el reactivo más caro, necesaria para la formación de una resina artificial lineal de peso molecular dado es inferior a la cantidad necesaria para producir una resina artificial del mismo peso molecular a partir de un poliéter de peso molecular relativamente bajo.

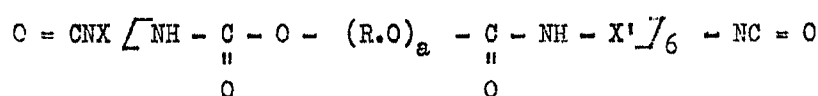
Los pesos moleculares de los poliéteres empleados en el procedimiento de esta patente, son pesos moleculares determinados por ebuliometría. Los pesos moleculares de las resinas artificiales



323874

obtenidas por el procedimiento de esta patente, son pesos moleculares teóricos calculados suponiendo que son lineales y que no se producen enlaces cruzados durante el curso de su preparación.

Las resinas artificiales obtenidas según el procedimiento de la presente patente, comprenden cadenas poliéster provistas de grupos terminales isocianato y pueden representarse por la fórmula :



10 en la que R es, al menos, un radical hidrocarburo alifático divalente en el que el valor medio de a es tal que el peso molecular medio de HO-(R.O)<sub>a</sub>H es superior a 1.000, el valor medio de b es preferiblemente tal que la resina artificial tiene un peso molecular medio de al menos 2.000, y X y X' son dos radicales orgánicos divalentes que

15 pueden ser diferentes. La fase final del procedimiento puede admitir una operación de modelado por calentamiento de la materia en molde abierto para formar una hoja elastomérica, ó una operación de modelado en la que la materia a modelar se somete al calor y presión al objeto de obtener un cuerpo modelado. En caso de modelado es preferible que la resina artificial obtenida según el procedimiento de esta

20 patente, tanto si se somete ó no a reacción ó se mezcla con otros compuestos tales como los descritos, se encuentre en estado esencialmente lineal, con ó sin modificación química, como la descrita a continuación, con lo que se facilita el proceso de modelado. Si, por

25 otra parte, la operación final es un proceso de modelado con empleo de presión, es preferible que la materia suministrada al molde sea modificada por la formación de un cierto grado de enlaces cruzados por acción del calor y/ó de un tratamiento de amasado con ó sin reactivo modificador tal como se describirá más adelante, lo que constituye una forma cómoda para el modelado. La materia solo debe presen-

30

323874



tar enlaces cruzados hasta la medida en que aún sea posible su modelado, estado que se logra normalmente cuando la materia presenta la forma de un crepé que puede trabajarse con cilindros calientes.

La resina artificial obtenida según el procedimiento de esta patente puede convertirse en caucho artificial por calentamiento en presencia de un catalizador básico. El catalizador puede ser orgánico ó inorgánico; es preferible que no contenga grupos que reaccionen con los grupos isocianato. Se citarán como ejemplos de catalizadores los alcóxidos como el metóxido de sodio, el etóxido de sodio, las bases inorgánicas como el óxido de calcio ó el hidróxido de calcio, el óxido e hidróxido de bario, el hidróxido de glucinio, el hidróxido de litio y el hidróxido de sodio y las bases orgánicas terciarias como la trimetilamina, la tripropilamina, la trietilamina, la tributilamina, la triamylamina, la tribencilamina y la dimetilnilina. La cantidad de catalizador necesaria está normalmente comprendida entre 0,05 y 0,5 % en peso de la resina artificial. Cuando la resina artificial se ha preparado a partir de diisocianatos menos reactivos, por ejemplo, los diisocianatos alifáticos, es preferible usar catalizadores más activos, tales como los hidróxidos alcalinos, para aumentar la velocidad de la reacción.

El catalizador puede incorporarse al poliéter antes de la reacción con el diisocianato ó puede añadirse a la resina artificial obtenida según el procedimiento de esta patente. Las propiedades del producto final dependen de la regularidad de la reacción que se produce cuando se calienta la resina en presencia de un catalizador. Es pues importante que el catalizador esté disperso uniformemente en la resina. Cuando la resina artificial es bastante fluida, el catalizador puede dispersarse eficazmente en un mezclador con agitador, pero habitualmente es necesario amasar el catalizador con la resina en un mezclador ó en un amasador "Banbury". Pueden incorporarse

323874



5 otros ingredientes accesorios tales como materias colorantes. En esta fase, la resina presenta un ligero grado de enlaces cruzados y habitualmente se presenta bajo la forma de un crepé elastomérico. La resina puede convertirse en un caucho artificial de enlaces completamente cruzados como se verá seguidamente, mediante tratamiento con un reactivo de función doble.

10 Como en el caso de la dispersión del catalizador para la obtención de materias elastoméricas por acción catalítica, tiene especial importancia para la determinación de las propiedades del producto elastomérico obtenido según el procedimiento de esta patente, es la regularidad de la reacción entre las resinas artificiales obtenidas según el procedimiento de la presente patente y el reactivo modificador. Cuando la mezcla reaccionante es lo suficientemente fluida, la reacción puede efectuarse simplemente en un mezclador con agitador. En otros casos, la fase reaccionante inicial puede efectuarse en un mezclador con agitador, pero durante el curso de la reacción la naturaleza del producto se modifica y al objeto de mantener el producto eficazmente mezclado de manera que la reacción pueda llegar al grado deseado, es preferible efectuar la fase final de mezcla mediante cilindros calentados ó en un amasador "Banbury". La temperatura a la que se deja que tenga lugar la reacción depende del tipo de compuesto con el cual se hace reaccionar la resina artificial. Cuando se utiliza agua, la reacción puede efectuarse por debajo de los 100 °C., por ejemplo a 80 °C, pero es preferible operar a temperaturas más altas del orden de 120 a 160 °C, y luego cuando la materia se encuentra en reacción en las condiciones de amasado, es preferible operar entre los 103 y 140 °C. La reacción con vapor se efectúa asimismo a temperaturas comprendidas entre 120 y 160 °C, y se la hace seguir, si se quiere, de un amasado, por ejemplo entre 30 103 y 140 °C. Por otra parte, con las diaminas, los ácidos dicarbo-



xílicos y los amino-ácidos, es preferible enfriar la resina artificial antes de dejar empezar la reacción, a fin de permitir la mezcla completa de los ingredientes antes de la reacción ulterior a temperatura más elevada.

5           La resina artificial puede modificarse por adición del reactivo, por ejemplo agua, en un mezclador apropiado ó por amasado; si el reactivo es vapor ó amoníaco, puede ser insuflado sobre la superficie del producto.

10           Los compuestos provistos de grupos susceptibles de reaccionar con los grupos isocianato y que pueden ponerse en reacción con las resinas artificiales obtenidas según el procedimiento de esta patente, comprenden los glicoles, las diaminas provistas de grupos amino primarios ó secundarios, los ácidos dicarboxílicos, las hidroxilaminas, los hidroxiácidos y los aminoácidos. Los compuestos apropiados son, por ejemplo el etilenglicol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, la etilendiamina, la trimetilendiamina, la tetra-metilendiamina, la m-fenilendiamina, las naftilendiaminas, la 2,4-totileno diamina, la aminobencil-anilina, la aminodifenilamina, el alcohol 2-aminoetílico, el 2-amino-1-naftol, el m-aminofenol, el ácido glicólico, el ácido alfa-hidroxipropiónico, el ácido amino-acético y el ácido aminobenzoico. El compuesto de función doble utilizado tiene preferiblemente un punto de fusión relativamente bajo, p. e. inferior a 150 °C, lo que facilita la mezcla.

15

20

25           La elección de los compuestos más apropiados para la modificación de las presentes resinas artificiales antes de la vulcanización, depende de la reactividad de los isocianatos utilizados en la preparación de las resinas. Así, de utilizar los isocianatos alifáticos relativamente inactivos, el reactivo modificador debe ser un compuesto que determine la formación de grupos reactivos, por ejemplo el agua, el amoníaco, un ácido aminado ó carboxílico, de manera

30



que la reacción sea razonablemente rápida; si ha de utilizarse uno de los reactivos modificadores menos rápidos; por ejemplo el 1,4-butanodiol, es preferible operar en presencia de un catalizador básico. Por otra parte, la tendencia a reaccionar entre la resina artificial y el reactivo modificador no debe ser pronunciada hasta el punto que la vulcanización rápida que tiene lugar impida su mezcla íntima. Así cuando se utiliza un diisocianato acromático en la producción de la resina artificial, normalmente no conviene un reactivo modificador del tipo de las diaminas alifáticas y, si se utiliza una diamina aromática a título de reactivo modificador para una resina de este tipo, deberá tener grupos retardadores nucleares, tal como la 3,3-diclorobencidina, al objeto de obtener una mezcla fácil y regular.

Las propiedades físicas del producto elastomérico a obtener dependerán de la naturaleza de la resina artificial obtenida según el procedimiento de la presente patente y de la naturaleza, y en particular de la cantidad, del reactivo con el cual se hace reaccionar, que debe ser justamente suficiente para efectuar una poliadición con una cierta proporción de grupos terminales isocianato. Debe evitarse un exceso de reactivo que ejerce una acción degradante sobre las propiedades físicas de la materia elastomérica final vulcanizada, obtenida según el procedimiento de esta patente. La mejor manera de evaluar la cantidad de reactivo utilizado es observando la modificación de una propiedad física del producto elastomérico. Cuando el reactivo a utilizar no es volátil en las condiciones de la reacción, la cantidad necesaria se determina por ensayos, pudiendo añadirse a la resina artificial en una cantidad pesada. Si se trata de agua, puede incorporarse bajo la forma de una sal hidratada, p. e. de sulfato sódico decahidratado. Cuando se producen pérdidas del reactivo, p. e. a consecuencia de su volatilidad en el caso de vapor de agua,



es necesario proceder a un control especial del procedimiento para que la adición sea correcta. La reacción entre las moléculas reaccionantes, por ejemplo en el caso de los glicoles, puede igualmente exigir una regulación especial del procedimiento. Cuando se utiliza  
5 agua, la cantidad está normalmente comprendida entre 0,4 y 1,5 % en peso de la materia tratada.

La resina artificial obtenida según el procedimiento de esta patente, adicionada de catalizador ó despues de reaccionar con un compuesto de función doble, se moldea normalmente bajo la forma de  
10 crepé ó se modela bajo la forma deseada. No obstante puede convertirse igualmente en cintas, películas, hojas, fibras, filamentos y en soluciones ó dispersiones apropiadas para untar ó impregnar. La mejor forma para obtener una materia elastomérica moldeada consiste en calentar el crepé, de enlaces parcialmente cruzados, a una temperatura  
15 elevada, por ejemplo entre 140 y 170 °C., durante un periodo de, por ejemplo 10 a 30 minutos, si es necesario bajo una presión del orden de 78 a 157 Kg/cm<sup>2</sup>. El proceso de moldeo puede efectuarse vertiendo la resina artificial que contiene el catalizador, ó la resina artificial que ha reaccionado con un compuesto de función doble, preferi-  
20 blemente en estado sensiblemente lineal y si es necesario a temperatura elevada, en un molde abierto y calentando sin presión. Cuando la resina se ha hecho reaccionar con un compuesto tal como el agua ó el vapor, dando lugar a la formación de un gas durante el curso de la reacción, puede obtenerse una materia elastomérica dilatada calen-  
25 tando el producto de la reacción en un molde apropiado. La formación de la materia elastomérica puede acelerarse ó efectuarse a temperatura más baja, incorporando un catalizador conveniente en el producto obtenido por reacción de dicha resina con un compuesto de función doble, por ejemplo un compuesto básico orgánico ó inorgánico, como ya  
30 se ha dicho. Cuando el compuesto de función doble es una diamina ó



contiene un grupo amino, el uso de un catalizador de este tipo no es normalmente necesario.

Se pueden preparar composiciones que contengan un compuesto polihidroxi y una resina artificial obtenida según este procedimiento mezclándolos hasta la obtención de un producto homogéneo. Es conveniente para ello cualquier compuesto polihidroxi que posea tres grupos alcohol primarios y/ó secundarios, ó más. Se da preferencia a los compuestos de punto de fusión inferior a 150 °C., ya que se mezclan fácilmente con las resinas. Se citarán como ejemplos de compuestos de este tipo la glicerina, la pentaeritrita, el trihidroxibutano terciario, el trimetilolpropano, el trimetiloletano, el 1,2,4-butano-triol ó las resinas "Novolac" de pequeño peso molecular. Pueden utilizarse también mezclas de estos compuestos.

Se ha comprobado que habitualmente es cómodo, para facilitar el trabajo, mezclar el compuesto polihidroxi con la resina artificial caliente luego de su preparación. Cuando no se tiene la intención de convertir la composición en materia elastomérica, inmediatamente después de su preparación, debe enfriarse a la temperatura ambiente ó por debajo de ella. El compuesto polihidroxi y la resina artificial se emplean preferiblemente en proporciones tales que los grupos hidroxilo y los grupos isocianato terminales figuren en cantidades sensiblemente equivalentes. La cantidad necesaria de compuesto polihidroxi a este efecto depende por consiguiente del peso molecular de la resina artificial lineal. Es preferible evitar un exceso de grupos hidroxilo respecto a los grupos isocianato, ya que ellos no intervienen en el proceso de cruzado de enlaces y son por ello superfluos. No hay objeción a la presencia de un ligero exceso de grupos isocianato que no ejercen dicho efecto de limitación en la estructura de la materia elastomérica.

La composición según el procedimiento de la patente se utiliza



preferiblemente para el moldeo, poco tiempo despues de su prepara-  
ción. La reacción entre el compuesto polihidroxi y la resina arti-  
ficial puede retardarse en cierto punto por enfriamiento a baja tem-  
peratura, pero es preferible no guardar la composición más de algunas  
5 horas antes de someterla a la operación de moldeo.

La presente composición se moldea normalmente bajo la forma  
de crepé ó se modela en la forma deseada. Puede igualmente ponerse  
en forma de cintas, películas, hojas, fibras, filamentos, soluciones  
ó dispersiones, con vistas al untado ó impregnación. La presente  
10 composición puede moldearse ó modelarse por los procedimientos ya co-  
nocidos.

Se puede, antes de la operación final de caldeo, incorporar  
en la materia ingredientes accesorios tales como cargas, plastifican-  
tes, diluentes, pigmentos u otras materias.

15 El procedimiento de la presente patente se ilustrará por  
los siguientes ejemplos, en los que las partes representan pesos.

EJEMPLO 1  
=====

Se mezclan 200 partes de tetrahidrofurano mantenido a 0-10  
20 °C con 10 partes de ácido fluorosulfónico. Se mantiene la mezcla a  
unos 20 °C durante dos días, luego se la hace hervir con agua. Se  
quita la capa superior y se la hace hervir con cantidades sucesivas  
de agua al objeto de eliminar el catalizador hasta que el índice de  
acidez se reduce a 4 ó menos, es decir a una acidez residual equiva-  
25 lente a menos de 4 mg. de hidróxido de potasio por gramo de políme-  
ro. Se añade luego una cantidad suficiente de trietilamina para eli-  
minar la acidez remanente y se seca el polímero por destilación azeo-  
trópica con el benceno, eliminándose el benceno residual por destila-  
ción. Se seca el polímero mediante una corriente de nitrógeno seco  
30 a 120 °C. El poliéter obtenido posee un peso molecular medio de 2000.



Se mezclan 100 partes del poliéter seco con 15 partes de diisocianato de hexametileno a 140 °C en un mezclador Bridge calentando durante 30 min. Se enfría el producto de la reacción y se fragmenta el producto obtenido algo elastomérico. Se ponen 50 partes de este  
5 producto en un molde positivo frío y se humedece con ayuda de 1,5 partes de agua. Se calienta el molde a 160 °C y se cierra bajo presión de 78 Kg/cm<sup>2</sup>. durante 30 min. La materia moldeada, bajo la forma de un disco que se separa del molde, es muy transparente y posee una resistencia a la tracción de 98 Kg/cm<sup>2</sup>. y un alargamiento a la rotura  
10 de 700 %.

EJEMPLO 2  
=====

Se polimeriza el tetrahidrofurano de una manera parecida a la descrita en el ejemplo 1 pero utilizando 6 partes de catalizador;  
15 el poliéter obtenido tiene un peso molecular de 1600. Se mezclan 100 partes de poliéter seco con 12,5 partes de diisocianato de totilendiamina y al cabo de 40 min. de amasado continuo se traspasa el producto a un amasador de dos cilindros, mantenidos respectivamente a 103 y 110 °C, obteniéndose un crepé regular.

20 El producto se moldea en forma de disco en un molde calentado a 140 °C bajo una presión de 78 Kg/cm<sup>2</sup>. durante 15 min. Se obtiene una materia elastomérica tenaz.

EJEMPLO 3  
=====

25 Se polimerizan 200 partes de tetrahidrofurano por el procedimiento descrito en el ejemplo 1 pero utilizando 15 partes de ácido fluorosulfónico. El poliéter obtenido posee un peso molecular de 1400. Se mezclan 100 partes del poliéter seco con 15 partes de diisocianato de tolileno a 140 °C durante 30 minutos.

30 a) Se mezclan 20 partes del producto con 0,1 partes de tri-



etilamina a 140 °C y se vierte rápidamente la mezcla en un molde plano de manera que se forme una capa delgada en el molde, luego se mantiene el molde a 110 °C durante 16 horas. Se quita el producto del molde, el cual se presenta en una forma elastomérica, marrón pálido, transparente y tenaz.

b) Se mezcla una segunda porción de 20 partes con 0'26 partes del:-bütanodiol. Se calienta el producto a 140 °C y se vierte en un molde plano donde se le calienta a 110 °C durante 16 horas. Al cabo de este tiempo se quita el producto del molde, el cual se presenta en estado elastomérico, marrón pálido, transparente y tenaz.

EJEMPLO 4  
=====

Se polimerizan 200 partes de tetrahidrofurano por el procedimiento descrito en el ejemplo 1, pero utilizando 8 partes de ácido fluorosulfónico a título de catalizador. El peso molecular del poliéter obtenido es de 3200. Se mezclan 50 partes del poliéter seco con 4,75 partes de 1,5 diisocianato de naftaleno, a 150 °C en un mezclador Bridje, durante 5 min. Se añaden 0,1 partes de metóxido de sodio y se prosigue la mezcla durante 30 min. Se coloca el producto en un molde calentado a 140 °C y se le somete a una presión de 78 Kg/cm<sup>2</sup>. durante 20 min. El producto es un caucho tenaz y resistente a la abrasión, de una resistencia a la tracción de 280 Kg/cm<sup>2</sup>, un alargamiento a la rotura de 720 % y una resistencia al desgarre de 47 Kg/cm<sup>2</sup>.

EJEMPLO 5  
=====

Se polimerizan 200 partes de tetrahidrofurano exactamente como en el ejemplo 4 y se hacen reaccionar 100 partes del producto con 9,5 partes de 1,5-diisocianato de naftaleno, a 150 °C, en un mezclador con agitador, durante 5 min. Al cabo de este tiempo se añaden 0,5 partes de tri-n-amilamina. Se vierte inmediatamente la mezcla



en un molde plano, luego se mantiene a 80 °C durante dos días. Transcurrido este tiempo se saca el producto del molde y se obtiene una hoja transparente de caucho de una resistencia a la tracción de 130 Kg/cm<sup>2</sup>. y un alargamiento a la rotura de 730 %.

5

EJEMPLO 6

=====

Se polimerizan 200 partes de tetrahydrofurano tal como en el ejemplo 1, pero utilizando 7 partes de ácido fluorosulfónico. El poliéter obtenido posee un peso molecular de 3.800. Se calientan 100 partes de poliéter seco con 8 partes de 1,5-diisocianato de naftaleno y se mezclan en un amasador Bridge durante 5 min. Transcurrido este tiempo se añaden 0,2 partes de metóxido de sodio y se prosigue la mezcla durante 30 min. Se traspasa el producto a un amasador de dos cilindros, los cuales se mantienen respectivamente, a 110°C y 103 °C, de manera que se obtengan un crepé regular. Se moldean 20 partes de crepé bajo la forma de una hoja plana en un molde calentado a 150 °C bajo una presión de 78 Kg/cm<sup>2</sup>. Se quita la hoja del molde y se la calienta a 80 °C durante 16 horas. La hoja moldeada de caucho así obtenida, posee una buena resistencia a la abrasión y una resistencia a la tracción de 140 Kg/cm<sup>2</sup>.

15  
20

EJEMPLO 7

=====

Se polimeriza el tetrahydrofurano exactamente como en el ejemplo 6 y se calientan 100 partes del poliéter seco a 150 °C con 8 partes de 1,5-diisocianato de naftaleno, durante 5 min. Se añaden y mezclan 0,5 partes de tri-n-amilamina y se vierte la mezcla en un molde plano de manera que se obtenga una capa fina que se mantiene a 80 °C durante dos días. El producto obtenido es una hoja marrón pálido transparente de caucho, cuya resistencia a la tracción es de 147 Kg/cm<sup>2</sup>.

25  
30

21



323874

EJEMPLO 8  
=====

Se mezclan 100 partes de óxido de politrimetileno de peso molecular medio 3400, con 9 partes de 1,5-diisocianato de naftaleno en un mezclador calentado Bridge mantenido a 150 °C, durante 15 min.

5 Se añaden 0,2 partes de hidróxido de bario y se prosigue la mezcla durante 30 min. Se coloca el producto en un molde y se le calienta a 140 °C bajo una presión de 78 Kg/cm<sup>2</sup>. durante 20 min. Se quita la materia moldeada del molde y se la mantiene a 80 °C durante 16 horas. Se obtiene un caucho tenaz, resistente a la abrasión.

10

EJEMPLO 9  
=====

Se mezclan 100 partes de politetrahidrofurano de peso molecular medio de 1600, con 14,5 partes de 1,5-diisocianato de naftaleno, en un mezclador calentado Bridge, a 130-140 °C durante 15 min.

15 Se añaden luego 0,65 partes de glicerina, y se prosigue la mezcla durante 35 min. Se trasvasa el producto del mezclador a un amasador de dos cilindros, en el que ambos se mantienen, respectivamente, a 110° y 103 °C durante 10 minutos. Se saca el crepé del amasador y se le moldea bajo la forma de una hoja en un molde calentado a 140 °C

20 bajo una presión de 78 Kg/cm<sup>2</sup>. durante 15 min. Se obtiene un caucho transparente que se calienta a 80 °C durante 15 horas. El producto final posee una resistencia a la tracción de 168 Kg/cm<sup>2</sup>, un alargamiento a la rotura de 620 % y una deformación permanente muy débil.

25

EJEMPLO 10  
=====

Se repite el proceso descrito en el ejemplo 9, utilizando 0,7 partes de 1,2,4-butano-triol en lugar de 0,65 partes de glicerina. El producto final es un caucho transparente resistente.

30

EJEMPLO 11  
=====

Se mezclan 100 partes de politetrahidrofurano de un peso

- 19 - 323874' FEB.



molecular medio de 4000 con 8 partes de 1,5-diisocianato de naftaleno en un mezclador calentado de Bridge, a 130-140 °C durante 15 min. Se añaden luego 0,25 partes de glicerina y se prosigue la mezcla durante 35 min. Se trasvasa el producto del mezclador a un amasador  
5 de dos cilindros mantenidos, respectivamente, a 110 y 103 °C. Se saca el crepé del amasador y se moldea bajo la forma de hoja en un molde calentado a 140 °C y bajo una presión de 78 Kg/cm<sup>2</sup>. durante 15 min. Se separa la hoja del molde y se la mantiene a 80 °C durante 15 horas. El producto final es un caucho tenaz y transparente.

10

#### EJEMPLO 12

=====

Se mezclan 100 partes de politetrahydrofurano de peso molecular medio de 1600 con 16 partes de 1,5-diisocianato de naftaleno en un mezclador calentado Bridge, a 150 °C durante 30 min. Se agita  
15 con 0,24 partes de sulfato de sodio decahidratado, lo que equivale a 0,13 partes de agua, y se prosigue la agitación durante una hora. Luego se trasvasa el producto a un amasador de dos cilindros calentados, respectivamente a 110 y 103 °C de manera que se forme un crepé regular. Se prensa el crepé bajo forma de una hoja en un molde calentado a 140 °C bajo una presión de 78 Kg/cm<sup>2</sup>. durante 15 min. Se  
20 saca la hoja del molde y se la mantiene a 80 °C durante 15 horas. Se obtiene un caucho tenaz resistente a la abrasión.

#### EJEMPLO 13

=====

Se mezclan 100 partes de un polímero de óxido de alfa-metil-trimetileno de peso molecular medio de 8000 con 5,25 partes de 1,5 diisocianato de naftaleno en un mezclador calentado Bridge, a 140°C durante 15 min. Se añaden 0,15 partes de metóxido de sodio y se prosigue la mezcla durante 30 min. Se trasvasa el producto a un amasador de dos cilindros calentados, respectivamente a 103 y 110 °C,  
30



5 durante 10 min. de manera que se obtenga un crepé regular. Se saca el crepé del amasador y se moldea bajo forma de una hoja en un molde calentado a 140 °C y bajo una presión de 78 Kg/cm<sup>2</sup>. Se quita la hoja del molde y se la mantiene a 80 °C durante 15 horas. El producto final es un caucho tenaz, resistente a la abrasión.

EJEMPLO 14  
=====

10 Se mezclan 100 partes de politetrahidrofurano de peso molecular medio de 6000 con 6,5 partes de diisocianato de naftaleno en un mezclador de Bridge calentado a 140 °C durante 5 min. Se añaden 0,2 partes de metóxido de sodio y se prosigue la mezcla durante 30 min. Se trasvasa el producto a un amasador de dos cilindros calentados respectivamente a 103 y 110 °C, en donde se trata durante 10 min. de manera que se forme un crepé regular. Se saca el crepé del amasador y se moldea en forma de hoja en un molde calentado a 140 °C y bajo una presión de 78 Kg/cm<sup>2</sup>. durante 15 min. Se quita la hoja del molde y se mantiene a 80 °C durante 15 horas. Se obtiene un caucho tenaz resistente a la abrasión.

N O T A  
=====

20

Se reivindica como objeto de la presente patente :

1. - Procedimiento para la obtención de resinas artificiales y su transformación en materias elastoméricas, caracterizado por hacer reaccionar, en condiciones sensiblemente anhidras, un exceso de uno ó de varios poliisocianatos de función doble con uno ó varios poliéteres lineales provistos de grupos terminales susceptibles de reaccionar con estos poliisocianatos y de un peso molecular superior a 1000; sometiendo la resina obtenida a una modificación seguida de un curado.

30

2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado



por modificar la resina por calentamiento en presencia de un catalizador básico.

3. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por modificar la resina haciéndola reaccionar con agua, vapor de agua  
5 ó amoníaco.

4. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por modificar la resina con, al menos, un compuesto que posea dos grupos susceptibles de reaccionar con el grupo isocianato.

5. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado  
10 en que los átomos consecutivos de oxígeno presentes en la cadena del poliéter están separados por cadenas que contienen como máximo 4 átomos de carbono.

6. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 5, caracterizado en que dichas cadenas son de constitución parecida en toda la  
15 molécula.

7. - Procedimiento según las reivindicaciones 1, 5 y 6, caracterizado en que el poliéter empleado es el óxido de politetrametileno ó el óxido de politrimetileno.

8. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado  
20 en que el poliisocianato empleado es el 1,5-diisocianato de naftaleno, el diisocianato de hexametileno, el diisocianato de tolileno, ó el diisocianato de 4,4'-difenil-metano.

9. - Procedimiento según las reivindicaciones 1, 5, 6 y 7, caracterizado en que los grupos terminales del poliéter son grupos  
25 hidroxilo.

10. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la temperatura de reacción del poliéter y del poliisocianato de función doble es elevada y, preferiblemente, comprendida entre 120 y 160 °C.

30 11. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado

323874' FEB



en que el peso del agua presente no sobrepasa a un 0,1 % del peso de la mezcla reaccionante.

12. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el poliéter está libre de ácido.

5 13. - Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado en que el poliéter se neutraliza con ayuda de una sustancia básica.

14. - Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado en que dicha sustancia básica es una base orgánica terciaria, singularmente la trietilamina.

10 15. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que para un peso molecular medio del poliéter superior a 1.400 e inferior a 5.000, la proporción del poliisocianato es inferior a 2 mols por mol de poliéter.

15 16. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que para un peso molecular medio del poliéter no inferior a 5.000, preferiblemente no inferior a 7.000, la proporción del poliisocianato es, al menos, igual a 2 mols por mol de poliéter y preferiblemente comprendida entre 2 y 2,6 mols por mol de poliéter.

20 17. - Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que el catalizador básico es un compuesto básico inorgánico, una base orgánica terciaria ó un alcóxido.

18. - Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado en que el peso de catalizador utilizado está comprendido entre 0,05 y 0,5 % del peso de la resina artificial.

25 19. - Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que dicho compuesto es un glicol ó una diamina.

30 20. - Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que el agua, el vapor de agua ó el amoníaco están presentes en una cantidad suficiente para dar lugar a una poliadición entre una parte solamente de los grupos isocianato.

323874

21



21. - Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado en que la temperatura de la reacción está comprendida entre 120 y 160 °C.

5 22. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la resina, modificada ó no, se vierte en estado fluido en un molde abierto y se somete a una temperatura elevada bajo presión atmosférica.

10 23. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la resina en estado fluido, modificada ó no, se vierte en un molde abierto y se somete a una temperatura elevada bajo presión elevada.

24. - Procedimiento para la obtención de resinas artificiales y su transformación en materias elastoméricas.

Esta memoria consta de veintitrés páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA,

21 FEB. 1966

P. A.